

DERWENT-ACC-NO: 1993-309285

DERWENT-WEEK: 199339

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Prepn. of polyolefin fine-porous membrane with sharp particle size - by forming gel type compsn. from polyolefinic compsn. solvent and nucleus forming agent, and heat stretching

**PATENT-ASSIGNEE:** TONEN SEKIYU KAGAKU KK[TNEN]

**PRIORITY-DATA:** 1992JP-0059330 (February 13, 1992)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05222236 A	August 31, 1993	N/A	008	C08J 009/28

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05222236A	N/A	1992JP-0059330	February 13, 1992

**INT-CL (IPC):** B01D071/26, C08J009/28, C08L023:00

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 05222236A

**BASIC-ABSTRACT:**

A prepn. of polyolefin fine porous membrane comprises preparing a soln. consisting of 1-50 wt.% of polyolefin compsn. contg. at least 1 wt.% of a component with wt. average molecular wt. at least  $7 \times 10^5$  (wt. average molecular wt./number average molecular wt.) 10-300, 50-99 wt.% of solvent and 0.1-5 pts. wt. to 100 pts. wt. of the polyolefin compsn. of nucleus forming agent, cooling the soln. to form a gel type compsn., heat stretching the gel type compsn. and removing the residual solvent, in which the solvent is a mixed solvent consisting of 10-95 wt.% of good solvent to the polyolefin compsn. and 90-5 wt.% of solvent with good dispersibility for the nucleus forming agent.

**USE/ADVANTAGE** - The polyolefin fine porous membrane is used for separator of electric cell (e.g. lithium cell), sepg. membrane of electrolytic condenser, ultra-precision filter membrane, ultrafiltration membrane, various filters, porous film for moisture permeable water proof clothing, etc., because the fine porous membrane has mean perforation size 0.05-0.5 micro m and perforation distribution (max. pore size/mean perforation dia.) up to 1.5 and tensile strength at least 300 Kg/cm<sup>2</sup>.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.0/0

**TITLE-TERMS:** PREPARATION POLYOLEFIN FINE POROUS MEMBRANE SHARP PARTICLE SIZE FORMING GEL TYPE COMPOSITION COMPOSITION SOLVENT NUCLEUS FORMING AGENT HEAT STRETCH

**DERWENT-CLASS:** A17 A32 A85 A88 J01 L03 V01 X16

**CPI-CODES:** A04-G01E; A11-B02A; A11-B06D; A12-S06A; A12-W11A; J01-C03; J01-H; L03-B03A; L03-E01A;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222236

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/28	C E S	7148-4F		
B 01 D 71/26		8822-4D		
C 08 J 9/00	C E S A	8927-4F		
9/28	1 0 1	7148-4F		
// C 08 L 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-59330	(71)出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月13日	(72)発明者	恒吉 衛 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	河野 公一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	滝田 耕太郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士 高石 橘馬
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープであり、引張り強度等の機械的強度に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供する。

【構成】 重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン組成物に、造核剤を配合し、ポリオレフィンに対する良溶媒と、造核剤の分散性に優れた溶媒との混合溶媒にポリオレフィンを溶解してなる溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、ゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存溶媒を除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン組成物1~50重量%と、溶媒50~99重量%と、前記ポリオレフィン組成物100重量部に対して造核剤0.1~5重量部とからなる溶液を調製し、前記溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を加熱延伸し、かかる後残存溶媒を除去するポリオレフィン微多孔膜の製造方法であって、前記溶媒が前記ポリオレフィン組成物に対する良溶媒10~95重量%と、前記造核剤の分散性に優れた溶媒90~5重量%との混合溶媒であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン組成物からなる微多孔膜及を製造する方法に関し、特に適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透膜、限外汎過膜、精密汎過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してミクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でミクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がミクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から纖維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後に乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

2

【0005】これに対し、重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒を脱溶媒処理により調製し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。

10 【0006】また、本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した(特開平3-64334号)。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィンからポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となった。

【0007】しかしながら、上記方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は、いずれも得られる微多孔の貫通孔径が  $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$  と小さく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  程度の外径の成分を効率よく分離するには十分ではないという問題がある。

【0008】また特開昭63-161035号は、ポリオレフィンに造核剤とポリオレフィンと混和性の配合物を溶融成形して延伸することにより、比較的大きな平均貫通孔径を有するポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を開示している。

【0009】しかしながら、上記方法においては、比較的低分子量のポリオレフィンを用いてるので、高延伸倍率とするのが困難であり、引張り強度等の機械的強度も不十分であるという問題がある。また、造核剤の分散均一性も十分でなく、孔径分布が大きく、引張り強度等の機械的強度のバラツキも多く、不均一な膜となりやすいという問題がある。

【0010】したがって、本発明の目的は、適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープであり、引張り強度等の機械的強度に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量の値が大きい)ポリオレフィン組成物に、造核剤を配合し、ポリオレフィン組成物に対する良溶媒と、造核剤の分散性に優れた溶媒との混合溶媒にポリオレフィン組成物を溶解してなる溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、このゲル状組成物を加熱延伸し、かかる後残存溶媒を除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造すれば、得られるポリオレフィン微多孔膜は、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の平均貫通孔径を有し、孔径分布(最大孔径/平均貫通孔径)の値が1.5未満とシャープであり、引張り強

度が300 kg/cm<sup>2</sup> 以上であることを見出し、本発明に想到した。

【0012】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン組成物1~50重量%と、溶媒50~99重量%と、前記ポリオレフィン組成物10重量部に対して造核剤0.1~5重量部とからなる溶液を調製し、前記溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を加熱延伸し、しかる後残存溶媒を除去するものであって、前記溶媒が前記ポリオレフィン組成物に対する良溶媒10~95重量%と、前記造核剤の分散性に優れた溶媒90~5重量%との混合溶媒であることを特徴とする。

【0013】本発明を以下詳細に説明する。本発明の方法において製造するポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン組成物からなる。

【0014】上記ポリオレフィン組成物の分子量分布が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難となり、また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。好ましい分子量分布の値は12~50である。

【0015】また上記ポリオレフィン組成物中に重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いが不十分となり、強度を向上させるためには不十分となる。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0016】上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、及びポリプロピレンとポリエチレン等の他のポリオレフィンとの組成物が好ましい。

【0017】このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、リアクターブレンド(多段重合ポリオレフィン)によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0018】リアクターブレンドの場合、例えば重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、かつ分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300となるように、多段重合することにより製造することができる。多段重合法としては、二段重

合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造する方法を採用するのが好ましい。このようなりアクターブレンドによるポリオレフィンとしては、ポリプロピレンが好ましい。

【0019】また2種以上のポリオレフィンによる組成物の場合、前記オレフィンの単独重合体又は共重合体で重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  未満のポリオレフィンとを、重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができる。

【0020】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上、好ましくは  $1 \times 10^6$  ~  $15 \times 10^6$  のものである。重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  未満では、延伸性の向上の寄与が十分でない。一方、上限は特に限定的ではないが  $15 \times 10^6$  を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0021】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上であるのが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与するところが不十分である。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン組成物溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0022】ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィン(重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  未満のポリオレフィン)の分子量の下限としては、 $1 \times 10^4$  以上のものが好ましい。重量平均分子量が  $1 \times 10^4$  未満のポリオレフィンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。したがって重量平均分子量が  $1 \times 10^5$  以上  $7 \times 10^5$  未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0023】このような組成物としては、超高分子量のポリエチレン又はポリプロピレンと、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  未満のポリエチレン又はポリプロピレンとからなるものが好ましく、特に超高分子量ポリプロピレンと、ポリエチレン又はポリプロピレン、あるいは超高分子量ポリエチレンとポリプロピレンとからなるものが好ましい。

【0024】なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0025】造核剤としては、例えばステアリン酸ナトリウム、安息香酸アルミニウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、p-第三ブチル安息香酸アルミニウム、p-第三ブチル安息香酸チタ

ン、p-第三ブチル安息香酸クロム、 $\beta$ -ナフタル酸ナトリウム、モノフェニル酢酸アルミニウム、アルミニウム-p-第三ブチルモノヒドロキシ安息香酸、二酸化チタン、タルク、リン酸メチレンビスナトリウム、ジベンジリデンソルビトール類等を用いることができる。これらの中では、リン酸メチレンビスナトリウム、ジベンジリデンソルビトール類等が好ましい。

【0026】次に、上述したような超高分子量成分含有ポリオレフィン組成物及び造核剤を用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。本発明において、原料となるポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、上述の超高分子量成分含有ポリオレフィン組成物を、ポリオレフィン組成物に対する良溶媒（以下、第一の溶媒という）と、造核剤の分散性に優れた溶媒（以下、第二の溶媒という）との混合溶媒に加熱溶解とともに、造核剤を添加することにより調製する。

【0027】上記第一の溶媒としては、ポリオレフィン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシリソ、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0028】また、第二の溶媒としては造核剤との親和性（分散性）に優れるとともに、上記第一の溶媒との親和性にも優れるものが好ましく、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタンエステルのポリエチレンオキサイド縮合物、ソルビタンエステルのポリプロピレンオキサイド縮合物、アルキルフェノールのポリエチレンオキサイド縮合物、アルキルフェノールのポリプロピレンオキサイド縮合物、アルキルフェニルエーテル型合成油等が挙げられる。具体的には、アルキルジフェニルエーテル、モノアルキルトリフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレート、ジアルキルフェノールのポリエチレンオキサイド縮合物、ジアルキルフェノールのポリプロピレンオキサイド縮合物等が挙げられる。

【0029】上述したような第一の溶媒と第二の溶媒との配合割合は、第一の溶媒と第二の溶媒の合計を100重量%として、第一の溶媒が10～95重量%、好ましくは40～90重量%であり、第二の溶媒が90～5重量%、好ましくは60～10重量%である。第一の溶媒が10重量%未満では（第二の溶媒が90重量%を超えると）、ポリオレフィン組成物の溶解が困難となり、また第一の溶媒が95重量%を超えると（第二の溶媒が5重量%未満では）、造核剤の分散が不十分となるとともに延伸特性が低下し、均一な微多孔膜を得るのが困難となる。

【0030】加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が溶媒

中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリプロピレン系樹脂組成物（多段重合超高分子量ポリプロピレン含有ポリプロピレン、超高分子量ポリプロピレン含有ポリプロピレン組成物、超高分子量ポリプロピレン含有ポリエチレン組成物、超高分子量ポリエチレン含有ポリプロピレン組成物）の場合には150～250℃である。また、ポリオレフィン組成物溶液の濃度は、1～50重量%、好ましくは5～40重量%である。濃度が1重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィン組成物の酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0031】この際に造核剤を添加するが、その配合量は超高分子量成分含有ポリオレフィン組成物100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは0.4～4重量部である。造核剤が0.1重量部未満ではその添加による核生成速度の促進効果が十分でなく、また5重量部を超えて、それ以上の効果が得られず経済的でない。なお、造核剤の添加は、ポリオレフィン組成物を溶媒に溶解する前でも、溶媒に溶解するのと同時に、さらにはポリオレフィン組成物の高濃度溶液を調製した後に行ってもよい。特に造核剤の凝集を防止するために、ポリオレフィン組成物の高濃度溶液を調製する前に添加を行うのが好ましい。

【0032】次に、このようにして得られた造核剤含有ポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイス等から押し出して成形する。ダイスとしては、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0033】このようにしてダイス等から押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接觸させる方法、冷媒で冷却したロールに接觸させる方法等を用いることができる。なお押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0034】次にこのゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの中

の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0035】延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点+10°C以下程度、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、ポリプロピレン系樹脂組成物の場合は100～150°Cで、より好ましくは、100～140°Cの範囲である。延伸温度が融点+10°Cを超える場合は、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖の配向ができないため好ましくない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0036】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で4倍以上、好ましくは10～400倍である。面倍率が4倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。通常、ポリプロピレン系樹脂製の微多孔膜は、延伸性が良好でないため、延伸倍率を面倍率で4倍以上とするのが困難であるが、特に本発明の方法は、造核剤と第二の溶媒との組合せにより、延伸性が向上しているので、ポリプロピレン系樹脂製多孔膜の延伸倍率を大きくるのが容易であるという利点を有する。

【0037】得られた延伸形成物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0038】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0039】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～0.5μmで、かつ引張破断強度が300kg/cm<sup>2</sup>以上である。さらに孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5未満であり、従来法による同等の平均貫通孔径を有するポリオレフィン微多孔膜のそれ（1.5程度）と比較してシャープである。なお、孔径分布において最大孔径とは、ブルランの阻止率90%の場合の値をもとにしてフローリの理論を利用して算出した値である。また本発明

のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～150μmであり、好ましくは5～100μmにすることができる。

【0040】なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

【0041】

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有する10とともに、分子量分布が特定の範囲内にあるポリオレフィン組成物に、造核剤を配合してなる組成物をポリオレフィン組成物に対する良溶媒と、造核剤の分散性に優れた溶媒との混合溶媒に溶解してなる溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、このゲル状組成物を加熱延伸し、かかる後残存溶媒を除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造している。このような方法により、ポリプロピレン等の微多孔膜でも延伸性よく製膜することができ、しかも得られるポリオレフィン微多孔膜は、0.05～0.5μmの平均貫通孔径を有し、孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5未満とシャープであり、引張り強度が300kg/cm<sup>2</sup>以上である。

【0042】このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、造核剤の配合により、結晶化温度が上昇し、結晶化速度が大きくなる。本発明においては、これを分散性の良好な溶媒により均一に分散させているので、微多孔膜全域にわたって、ほぼ均一に分子鎖が絡み合った状態（擬似的に太い繊維と考えられる）が延伸により開裂して微多孔が形成されるので、均一で微多孔が適度な大きさを有し、孔径分布がシャープとなるのではないかと考えられる。

【0043】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつきの通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒に0-ジクロルベンゼンを使用し、温度135°C、流量1.0ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 引張破断強度：ASTM D882に準拠して測定。

(4) 平均孔径：平膜モジュールを用いて、380mmHgの差圧下で0.05重量%のブルラン（昭和電工（株）製）の水溶液を循環させ、沪液中に含まれるブルランの濃度を示差屈折率測定から求め、下記の式(1)により計算した阻止率が50%になるブルランの分子量の値から、Floryの式(2)、(3)により孔径を算出した。

ブルランの阻止率 = {1 - (沪液中のブルラン濃度 / 原液中のブルラン濃度)} × 100 ··· (1)

50 溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直

径 $d$  は、分子鎖の両末端の2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対し、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle r^2 \rangle \dots \dots (2)$$

の関係にあると考えられる。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{21} \langle r^2 \rangle^{3/2} \dots \dots (3)$$

が成立するので、式(2)及び(2)により、固有粘度

$[\eta]$  の測定値と、阻止率が50%になる分子量 $M$  とから鎖状高分子の直径 $d$  を算出することができる。この $d$  を微多孔膜の平均孔径とした。

(5) 孔径分布：上記(4)による測定において、阻止率が90%となるフルランの分子量の値から同様に孔径を換算し、最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出。

(6) 透気度：JIS P8117に準拠して測定。

(7) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水／エタノール混合液(50/50容積比)で親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380 mmHgの水圧をかけたときの汎液の透過量を測定して求めた。

#### 【0044】実施例1

重量平均分子量( $M_w$ )が $4.7 \times 10^6$ の超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP)3重量部と、重量平均分子量( $M_w$ ) $3.7 \times 10^5$ のポリエチレン(PE)17重量部とを混合した $M_w/M_n=20$ の原料樹脂と、流動パラフィン(64cst/40°C)64重量部と、アルキルジフェニルエーテル(diss-1、商品名：モレスコハイラッドRA-15、松村石油研究所製)16重量部とを混合し、ポリオレフィン組成物の混合液を調製した。次にこの混合液100重量部に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート)メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、造核剤として(1,3)2,4ジベンジリデンソルビトール(EC-1、イーシー化学(株)製)を原料樹脂100重量部に対して1.0重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200°Cで90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0045】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200°Cで押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度130°C、延伸速度0.3m/分で3×3倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約55μmのポリプロピレン・ポリエチレン複合微多孔膜を得た。

【0046】このポリプロピレン・ポリエチレン複合微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に示す。またこのポ

リプロピレン・ポリエチレン複合微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0047】実施例2

重量平均分子量( $M_w$ )が $4.7 \times 10^6$ の超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP)3重量部と、重量平均分子量( $M_w$ ) $4.5 \times 10^5$ のポリプロピレン(PP)17重量部とを混合した $M_w/M_n=15$ の原料樹脂と、流動パラフィン(64cst/40°C)64重量部と、アルキルジフェニルエーテル

10 (商品名：モレスコハイラッドRA-15、松村石油研究所製)16重量部とを混合し、ポリプロピレン組成物の混合液を調製した。次にこの混合液100重量部に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート)メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、造核剤として(1,3)2,4ジベンジリデンソルビトール(EC-1、イーシー化学(株)製)を原料樹脂100重量部に対して1.0重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200°Cで90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0048】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200°Cで押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度150°C、延伸速度0.3m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約40μmのポリプロピレン微多孔膜を得た。

【0049】このポリプロピレン微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に示す。またこのポリプロピレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0050】実施例3

重量平均分子量( $M_w$ )が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)3重量部と、重量平均分子量( $M_w$ ) $4.5 \times 10^5$ のポリプロピレン(PP)17重量部とを混合した $M_w/M_n=12$ の原料樹脂と、流動パラフィン(64cst/40°C)64重量部と、アルキルジフェニルエーテル

40 (商品名：モレスコハイラッドRA-15、松村石油研究所製)16重量部とを混合し、ポリオレフィン組成物の混合液を調製した。次にこの混合液100重量部に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(「BHT」、住友化学工業(株)製)0.125重量部と、テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート)メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、造核剤として(1,3)2,4ジベンジリデンソルビトール(EC-1、イーシー化学(株)製)を原料樹脂100重量部に対して1.0重量部を加えて混合し

50 原料樹脂100重量部に対して1.0重量部を加えて混合し

## 11

た。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200 °Cで90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0051】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200 °Cで押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度120 °C、延伸速度0.3 m/分で3×3倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約55μmのポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜を得た。

【0052】このポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜の組成及び製造条件を第1表に示す。またこのポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定\*

第 1 表			
超高分子量ポリオレフィン		ポリオレフィン	造核剤
例 No.	種類	量 (重量部)	種類
実施例1	UHMWPP	3.0	PE
実施例2	UHMWPP	3.0	PP
実施例3	UHMWPE	3.0	PP
比較例1	UHMWPE	3.0	PP

## 【0056】

## 第 1 表 (続 き)

例 No.	第二の溶媒		延伸温度	延伸倍率
	(量)	重量部		
実施例1	17	20	130	3×3
実施例2	16	20	150	5×5
実施例3	16	20	120	3×3
比較例1	—	—	120	1.5×1.5

## 【0057】

## 第 2 表

例 No.	膜厚 (μm)	引張破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	平均孔径 (μm)	孔径分布	透気度		透水性 (秒/100cc) (*)
					透気度	透水性	
実施例1	55	690	0.191	1.1	110	830	
実施例2	40	770	0.183	1.1	65	1690	
実施例3	55	630	0.165	1.1	56	2160	
比較例1	40	210	0.112	1.5	95	700	

注) \* : 単位はリットル/ m<sup>2</sup> · hr · atm

【0058】第2表から明らかなように、実施例1乃至3のポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布がシャープであり、透気度及び透水性の値が良好であった。これに対して実施例3において、第二の溶媒を使用していない比較例1のポリオレフィン微多孔膜は、対応する実施例のものと比較して、平均孔径の値が小さく、孔径分布が大きく、透気度の値が大きいものとなっている。

## 【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、超高分子量成分を含有するとともに、特定の範囲内の分子量分布を有するポリオレフィン組成物に、造核剤を配合してなる組成物をポリオレフィン組成物に対する良溶※50

※媒と、造核剤の分散性に優れた溶媒との混合溶媒に溶解してなる溶液を冷却してゲル状組成物を形成し、このゲル状組成物を延伸し、かかる後残存溶媒を除去することによりポリオレフィン微多孔膜を製造しているので、得られるポリオレフィン微多孔膜は、0.05~0.5 μmの平均貫通孔径を有し、孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5未満とシャープであり、引張り強度が300 kg/cm<sup>2</sup>以上である。

【0060】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池などの電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密汎過膜、限外汎過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種

## 12

\*を行った。結果を第2表に示す。

## 【0053】比較例1

実施例3において、溶剤として流動パラフィンのみを使用し、延伸倍率を1.5×1.5倍とした以外は同様にしてポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜を製造した。なお、この微多孔膜において、延伸倍率を1.5×1.5倍を超えるものにしようとしたところ、破断を生じ、微多孔膜は得られなかった。

【0054】これらの微多孔膜の組成及び製造条件を第10表に示す。またこのポリプロピレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

## 【0055】

## 第 1 表

## ポリオレフィン 造核剤

種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)
PE	17.0	1.0	
PP	17.0	1.0	
PP	17.0	1.0	
PP	17.0	1.0	

用途に好適である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高嶋 達也

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東  
燃化学株式会社技術開発センター内

(72)発明者 宇都 雄一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東  
燃化学株式会社技術開発センター内